

**PCT**      WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
 Internationales Büro  
 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



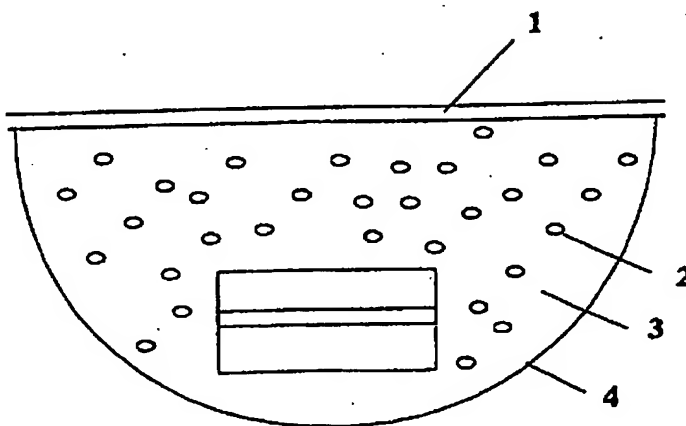
<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup>:</b> <b>H01L 33/00</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:</b> <b>WO 98/39805</b>  <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 11. September 1998 (11.09.98)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/IB98/00219 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 23. Februar 1998 (23.02.98)  <b>(30) Prioritätsdaten:</b> 197 08 407.9                      3. März 1997 (03.03.97)                      DE 197 56 360.0                      18. Dezember 1997 (18.12.97)                      DE  <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> KONINKLIJKE PHILIPS ELECTRONICS N.V. [NL/NL]; Groenewoudseweg 1, NL-5621 BA Eindhoven (NL).  <b>(71) Anmelder (nur für DE):</b> PHILIPS PATENTVERWALTUNG GMBH [DE/DE]; Röntgenstrasse 24, D-22335 Hamburg (DE).  <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> JÜSTEL, Thomas [DE/DE]; Prof. Holstlaan 6, NL-5656 AA Eindhoven (NL). NIKOL, Hans [DE/DE]; Prof. Holstlaan 6, NL-5656 AA Eindhoven (NL). RONDA, Cees [DE/DE]; Prof. Holstlaan 6, NL-5656 AA Eindhoven (NL).  <b>(74) Anwalt:</b> PEUCKERT, Hermann; Internationaal Octrooibureau B.V., P.O. Box 220, NL-5600 AB Eindhoven (NL).	<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	

**(54) Title:** WHITE LIGHT-EMITTING DIODE

**(54) Bezeichnung:** WEISSE LUMINESZENZDIODE

**(57) Abstract**

The invention relates to a light-emitting device comprising a UV diode with a primary emission of  $300 \text{ nm} \leq \lambda \leq 370 \text{ nm}$ , and a phosphor layer consisting of a combination of a blue-light emitting phosphor with an emission band of  $430 \text{ nm} \leq \lambda \leq 490 \text{ nm}$ , a green-light emitting phosphor with an emission band of  $520 \text{ nm} \leq \lambda \leq 570 \text{ nm}$  and a red-light emitting phosphor with an emission band of  $590 \text{ nm} \leq \lambda \leq 630 \text{ nm}$ , said device emitting high-quality white light. The colour rendering index CRI is 90 at a colour temperature of 4 000 K. As colour rendering depends only on the composition of the three phosphors and not on the relation of converted to non-converted light it is easy to control and regulate.



**(57) Zusammenfassung**

Eine lichtemittierende Vorrichtung mit einer UV-Diode mit einer Primäremission von  $300 \text{ nm} \leq \lambda \leq 370 \text{ nm}$  und mit einer Phosphorschicht mit einer Kombination von einem blau-emittierenden Phosphor mit einer Emissionsbande mit  $430 \text{ nm} \leq \lambda \leq 490 \text{ nm}$ , einem grün-emittierenden Phosphor mit einer Emissionsbande mit  $520 \text{ nm} \leq \lambda \leq 570 \text{ nm}$  und einem rot-emittierenden Phosphor mit einer Emissionsbande mit  $590 \text{ nm} \leq \lambda \leq 630 \text{ nm}$  emittiert weißes Licht von hoher Qualität. Der Farbwiedergabeindex CRI liegt bei 90 bei einer Farbtemperatur von 4000 K. Die Farbwiedergabe hängt dabei nur von der Zusammensetzung der drei Phosphore ab, nicht von der Relation von konvertiertem zu nichtkonvertiertem Licht und ist deshalb einfach zu kontrollieren und zu regulieren.

# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbajdschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

## WEISSE LUMINESZENZDIODE

Die Erfindung betrifft eine lichtemittierende Vorrichtung zur Erzeugung von weißem Licht aus einer Lumineszenzdiode und einer Phosphorschicht.

Lumineszenzdioden werden als Signalleuchten, Indikatoranzeigen, Kontroll- und Warnlampen, als Lichtsender in Lichtschranken, für Optokoppler, IR-Fernsteuerungs- und Lichtwellenleiterübertragungssysteme angewendet. Sie bieten eine ganze Reihe von Vorteilen gegenüber anderen lichtemittierenden Bauelementen, z.B. Glühlampen. Sie haben eine hohe Lebensdauer, große Stoß- und Vibrationsfestigkeit, gute Modulierbarkeit bis ins MHz-Gebiet, hohe Packungsdichten, breite Schaltkreiskompatibilität und keine Einschaltstromspitzen. Sie benötigen eine niedrige Betriebsspannung und haben eine geringe Leistungsaufnahme.

Es war jedoch lange Zeit ein Nachteil der Lumineszenzdioden für sichtbares Licht, daß nicht alle Farben des sichtbaren Lichtes mit der gleichen Leuchtintensität verfügbar waren. Der Wirkungsgrad der Lumineszenzdioden verschlechtert sich mit abnehmender Wellenlänge, d.h. von rot über grün nach blau. Während die Helligkeit von roten und grünen Lumineszenzdioden sehr gut war und durch moderne Herstellungsverfahren noch erheblich gesteigert wurde, hatten blaue Lumineszenzdioden eine verhältnismäßig geringe Lichtintensität. Deshalb war es nicht möglich, mit einfachen Mitteln eine farbneutrale, weiße Beleuchtung durch eine Kombination von Lumineszenzdioden zu erreichen.

Theoretisch läßt sich jede Farbe des sichtbaren Lichtes aus kurzwelligem Licht, d.h. blauem, violetterem und ultravioletterem Licht erzeugen. Man kombiniert dazu die Lumineszenzdiode, die kurzwelliges Licht abstrahlt, mit einem geeigneten Phosphor, der das kurzwellige Licht in die gewünschte Farbe konvertiert, indem er das kurzwellige Licht absorbiert und Licht der anderen Farbe im längerwelligen Bereich wieder abstrahlt.

Weißes Licht läßt sich z. B. mit einer blauemittierenden

Lumineszenzdiode erzeugen, wenn sie mit einem Phosphor kombiniert wird, der blaues Licht absorbiert, es konvertiert und es als Licht im gelborangen Bereich des Spektrums abgibt. Das gelborange Licht mischt sich mit dem verbliebenen Anteil des blauen Lichtes aus der Lumineszenzdiode und man erhält aus Blau zusammen mit der Komplementärfarbe Gelb  
5 weißes Licht.

Beispielsweise ist aus JP 08007614 A (Patent Abstracts of Japan) eine flächige Lichtquelle bekannt, für die eine lichtemittierende Diode benutzt wird, die blaues Licht emittiert, und die mit einer fluoreszierenden Schicht aus einem orange fluoreszierenden  
10 Pigment kombiniert wird, so daß das blaue Licht der Diode als weißes Licht beobachtet werden kann. Ein Nachteil dieser Lichtquelle ist es, daß der Farbton des weißen Lichtes durch die kleine Menge des fluoreszierenden Pigmentes in der fluoreszierenden Schicht stark beeinflußt wird und deshalb schwer zu kontrollieren ist. Nur mit einer hohen Farbtemperatur zwischen 8000 und 8600 K erhält man eine gute Farbwiedergabe. Erniedrigt man die  
15 Farbtemperatur, so fällt auch der Farbwiedergabeindex CRI erheblich.

Es ist daher die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine lichtemittierende Vorrichtung zur Erzeugung von weißem Licht zu schaffen, deren Farbtonwiedergabe leicht zu regulieren ist und dessen Farbwiedergabeindex hoch ist.

20

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe gelöst durch eine lichtemittierende Vorrichtung

mit einer UV-Diode mit einer Primäremission von  $300 \text{ nm} \leq \lambda \leq 370 \text{ nm}$  und mit einer Phosphorschicht mit einer Kombination von einem blau-emittierenden  
25 Phosphor mit einer Emissionsbande mit  $430 \text{ nm} \leq \lambda \leq 470 \text{ nm}$ , einem grün-emittierenden Phosphor mit einer Emissionsbande mit  $525 \text{ nm} \leq \lambda \leq 570 \text{ nm}$  und einem rot-emittierenden, europiumhaltigen Phosphor mit einer Emissionsbande mit  $600 \text{ nm} \leq \lambda \leq 630 \text{ nm}$ .

30

Die lichtemittierende Vorrichtung zeigt eine hohe Farbwiedergabe und gleichzeitig hohe Effizienz, weil die Phosphore die UV-Bande mit hoher Effizienz absorbieren, die Quantenausbeute hoch - über 90% - ist und die Halbwertsbreite der Emissionslinie gering ist. Die Lichtausbeute ist hoch, weil kein Licht im Bereich oberhalb 440 nm und unterhalb 650 nm emittiert wird, wo die Augenempfindlichkeit gering ist.

Das von der lichtemittierenden Vorrichtung emittierte weiße Licht ist von hoher Qualität. Der Farbwiedergabeindex CRI liegt bei 90 bei einer Farbtemperatur von 4000 K. Die Farbwiedergabe hängt dabei nur von der Zusammensetzung der drei Phosphore ab, nicht von der Relation von konvertiertem zu nichtkonvertiertem Licht und ist deshalb  
5 einfach zu kontrollieren und zu regulieren.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es bevorzugt, daß der rot-emittierende Phosphor ein Linienemitter mit einer Emissionsbande mit einem Wellenlängenmaximum mit  $605 \text{ nm} \leq \lambda \leq 620 \text{ nm}$  ist.  
10

Es ist ebenso bevorzugt, daß der grün-emittierende Phosphor ein Linienemitter mit einer Emissionsbande mit einem Wellenlängenmaximum mit  $520 \text{ nm} \leq \lambda \leq 570 \text{ nm}$  ist.

Es ist weiterhin bevorzugt, daß die UV-Diode ein GaN-Diode ist.  
15

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung kann es bevorzugt sein, daß die Phosphorschicht einen blau-emittierenden Phosphor in einer Menge  $x_1$  von  $0 < x_1 \leq 30$  Gew.-%, einen grün-emittierenden Phosphor in einer Menge  $x_2$  von  $20 \leq x_2 \leq 50$  Gew.-%  
20 und einen rot-emittierenden Phosphor in einer Menge  $x_3$  von  $30 \leq x_3 \leq 70$  Gew.-% enthält.

Es kann auch bevorzugt sein, daß die Phosphorschicht als blau-emittierenden Phosphor  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ , als grün-emittierenden Phosphor  $\text{ZnS}:\text{Cu}$ , und als  
25 rot-emittierenden Phosphor  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{S}$  enthält.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es besonders bevorzugt, daß die Phosphorschicht als rotemittierenden Phosphor einen Phosphor der Zusammensetzung  $[\text{Eu}(\text{diketonat})_3\text{X}_{b_1}\text{X}'_{b_2}]$ , wobei  $\text{X} = \text{Pyridin}$  oder ein einzähniges Pyridinderivat und  $\text{X}' =$   
30 2,2'-Bipyridin oder ein 2,2'-Bipyridylderivat und  $2a + b_1 + 2b_2 = 8$  ist, enthält.

Nachfolgend wird die Erfindung anhand einer Figur und drei Ausführungsbeispielen weiter beschrieben.

Fig. 1: Lichtemittierende Vorrichtung

Eine lichtemittierende Vorrichtung gemäß der Erfindung umfaßt eine UV-Diode als Anregungsquelle für die UV-Strahlung und eine Phosphorschicht, mit einer Mischung aus drei Phosphoren, die das UV-Licht der UV-Diode in sichtbares, weißes Licht umwandeln. In dem in der Zeichnung dargestellten Ausführungsbeispiel ist die Vorrichtung so aufgebaut, daß die UV-Diode in einen halbkugeligen Napf aus einem Polymeren eingegossen ist, der auf einem transparenten Substrat (Frontplatte) 1 angeordnet ist. Die drei Phosphorpulver 2 sind feinverteilt in das Polymere 3 eingebettet. Der Polymerennapf bildet zusammen mit den Phosphorpulvern die Phosphorschicht. Die erfindungsgemäße Vorrichtung kann weiterhin Spiegel 4 für UV- und sichtbares Licht zur Verbesserung der Lichtauskoppelung umfassen. Beispielsweise kann der Napf selbst als Reflektor ausgebildet sein.

Im einfachsten Fall besteht die lichtemittierende Vorrichtung aus einer UV-Diode und einer auf dieser aufgetragenen transparenten Beschichtung, die die Phosphore enthält. Die transparente Beschichtung kann beispielsweise die Phosphore in einer festen Lösung in einer transparenten Matrix aus Polyacrylat, Polystyrol, Epoxyharz oder einem anderen Polymeren enthalten.

Als Massenprodukte werden LEDs üblicherweise in Epoxyharz-Gehäuse vergossen, wobei eine angegossene domförmige Linse aus Epoxidharz zur Verbesserung der Auskoppelung des Lichtes aus der Diode dient. Die Phosphore können bei dieser Ausführungsform als Kontaktschicht zwischen der eigentlichen Diode und dem Epoxyharzdom aufgebracht werden. Sie können auch als Beschichtung außen auf dem Epoxyharzdom aufgebracht sein.

Große, zweidimensionale, lichtemittierende Vorrichtungen können leicht hergestellt werden, indem ein Dioden-Array mit der Phosphorschicht nach der Erfindung kombiniert wird. Beispielsweise kann das Diodenarray durch eine Glasplatte abgedeckt sein, die mit den Phosphoren bedruckt ist.

Die UV-Diode ist insbesondere eine UV-Diode aus InGaN oder GaN und hat ihr Emissionsmaximum zwischen 370 und 410 nm mit einer Halbwertsbreite FWHM <

50 nm.

Zur Aufrechterhaltung der Lichtemission sind Mittel zur Zuführung von elektrischer Energie zu der UV-Diode vorgesehen. Diese Mittel umfassen mindestens zwei Elektroden.

Die drei Phosphore werden so ausgewählt, daß sie durch das UV-Licht der UV-Diode angeregt werden und daß der rote Phosphor eine enge Emissionslinie bei  $590 \text{ nm} \leq \lambda \leq 630 \text{ nm}$ , der grüne Phosphor eine enge Emissionslinie bei  $520 \text{ nm} \leq \lambda \leq 570 \text{ nm}$  und der blaue Phosphor eine enge Emissionslinie bei  $430 \text{ nm} \leq \lambda \leq 490 \text{ nm}$  hat. Für den blauen Phosphor kann statt eines Linienemitters mit einer engen Emissionslinie auch ein Breitbandemitter verwendet werden. Die Emissionslinien der drei Phosphore können sehr genau aufeinander abgestimmt werden, auch wenn die Emissionen nicht ganz unabhängig voneinander sind, da Emissionsflanken teilweise überlappen. Dadurch können die Farbkoordinaten des weißen Lichtes genau eingestellt werden. Die Phosphore sind bevorzugt Lanthanid-aktivierte Phosphore z.B.  $\text{Eu}^{3+}$ - oder  $\text{Tb}^{3+}$ -aktivierte Phosphore.

Als rote Phosphore werden Phosphore der Zusammensetzung  $[\text{Eu}(\text{diketonat})_3\text{X}_{b_1}\text{X}'_{b_2}]$ , wobei  $\text{X}$  = Pyridin oder ein einzähniges Pyridinderivat und  $\text{X}'$  = 2,2'-Bipyridin oder ein 2,2'-Bipyridylderivat und  $2a + b_1 + 2b_2 = 8$  ist, bevorzugt. Diese komplexen Koordinationsverbindungen des Europium(III) enthalten  $\text{Eu}^{3+}$  als Metallzentrum, Diketonate als anionische Chelatliganden und 2,2'-Bipyridin oder ein 2,2'-Bipyridylderivat als neutrale Chelatliganden. Als Diketonate werden Pentan-2,4-dithionat (acac), 2,2,6,6-Tetramethyl-3,5-heptandithionat (thd), 1-(2-Thenoyl)-4,4,4-trifluor-1,3-butandithionat (ttfa), 7,7-Dimethyl-1,1,1,2,2,3,3-heptafluor-4,6-octandithionat (fod), 4,4,4-Trifluor-1-(2-naphtyl)-1,3-butandithionat (tfnb), 1,3-Diphenyl-1,3-propandithionat (dbm), als neutrale Liganden  $\text{X}$  Pyridin, oder die zweizähnigen Liganden 2,2'-Bipyridin (bpy), 1,10-Phenanthrolin (phen), 4,7-Diphenyl-1,10-Phenanthrolin (dpphen), 5-Methyl-1,10-phenanthrolin (mphen), 4,7-Dimethyl-1,10-phenanthrolin (dmphen), 3,4,7,8-Tetramethyl-1,10-Phenanthrolin (tmphen), 5-Nitro-1,10-Phenanthrolin (NOphen), 5-Chlor-1,10-Phenanthrolin (Clphen) oder Dipyridinphenazin (dppz) verwendet.

In Tab. 1 sind die blauemittierenden, grünemittierenden und rotemittierenden Phosphoren für die erfindungsgemäße lichtemittierende Vorrichtung mit

ihrem Wellenlängenmaximum und ihrer Absorption bei 370 nm angegeben.

**Tab. 1**

**Blauemittierende Phosphore**

5	Komposition	$\lambda$ [max]	Absorption at 370 nm [%]	QE at 370 nm
	BaMgAl <sub>10</sub> O <sub>17</sub> :Eu	450	70	90
	Sr <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> Cl:Eu	450	70	90
	ZnS:Ag	450	75	75

**10 Grünemittierende Phosphore**

Komposition	$\lambda$ [max]	Absorption at 370 nm [%]	QE at 370 nm
ZnS:Cu	550	40	85
BaMgAl <sub>10</sub> O <sub>17</sub> :Eu, Mn	515	70	90

15

**Rotemittierende Phosphore**

	Komposition	$\lambda$ [max]	Absorption at 370 nm [%]	QE at 370 nm
	Y <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S:Eu <sup>3+</sup>	628	30	90
	YVO <sub>4</sub> :Eu <sup>3+</sup>	620	25	85
20	Y(V,P,B)O <sub>4</sub> :Eu <sup>3+</sup>	615	25	85
	YNbO <sub>4</sub> :Eu <sup>3+</sup>	615	20	90
	YTaO <sub>4</sub> :Eu <sup>3+</sup>	615	20	90
	[Eu(acac) <sub>3</sub> (phen)]	611	97	70

25

Durch die erfindungsgemäße Mischung wird ein guter Farbwiedergabeindex und gleichzeitig eine gute Energieausbeute erhalten. Die lichtemittierende Vorrichtung hat einen Farbwiedergabeindex CRI < 90 bei einer Farbtemperatur  $\geq 4000$  K und eignet sich damit für Innenraumbeleuchtung.



Zur Herstellung der Phosphorschicht können die drei Phosphore als Beschichtung mit einem Bindemittel auf der Dioden-Oberfläche aufgebracht. Als Bindemittel eignen sich beispielsweise filmbildende Acrylpolymerisate wie Methylacrylat und Polystyrol. Alternativ können sie in Mikrogrammengen dem Epoxyharz des Epoxyharzdoms beigemischt werden und gleichmäßig im gesamten Epoxyharzdom verteilt werden. Statt Epoxyharz kann auch ein anderes transparentes Duroplast verwendet werden. Dadurch erhält man eine stärker diffuse Emission des weißen Lichtes. Wegen der großen Helligkeit der lichtemittierenden Vorrichtung kann es aus Sicherheitsgründen erwünscht sein, daß die Lichtemission diffuser ist.

Im Betrieb wird durch die UV-Diode UV-Licht mit einer Wellenlänge  $\lambda \leq 370$  nm erzeugt, das auf die Mischung der Phosphore in der Phosphorschicht fällt. Diese absorbieren die Strahlung und emittieren eine längerwellige Strahlung, d.h. die Phosphore transformieren die unsichtbare UV-Strahlung in sichtbares Licht, welches durch die Phosphore in sichtbares Licht umgewandelt wird. Durch die Mischung der drei Phosphore mit unterschiedlichen Emissionslinien wird das Licht der gewünschten Zusammensetzung erhalten.

Da es sich bei dem Leuchten der erfindungsgemäßen lichtemittierenden Vorrichtung nicht um das von einem glühenden Körper ausgesandte Licht handelt, sondern um das Anregungsleuchten der Phosphore in der Phosphorschicht, ist die Lichtausbeute außerordentlich hoch. Die erfindungsgemäße lichtemittierende Vorrichtung liefert ein angenehmes, farbgetreues Licht. Die im sichtbaren liegenden Emissionslinien der Phosphore liegen so dicht beieinander, daß sich ein quasi-kontinuierliches Spektrum ergibt, woraus eine gute Farbwiedergabe folgt.

#### Ausführungsbeispiel 1

Es wurde eine lichtemittierende Vorrichtung aus einer UV-Diode und einer Phosphorschicht mit einer Mischung der drei Phosphore hergestellt. Verwendet wurde eine undotierte GaN-Diode mit transparentem Saphir als Diodensubstrat. Das Diodensubstrat wurde mit einer Suspension aus drei Phosphoren in verschiedenen Mengenverhältnissen gemäß Tab. 2 in einer 1%igen Polyvinylalkohollösung beschichtet und bei 200°C eingebrannt.

Tab. 2

$T_c$ [K]	$x_1[\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}]$	$x_2[\text{ZnS}:\text{Cu}]$	$x_3[\text{YVO}_4]$	Ra8	Phosphor Diode eff. [lm/W]
2700	.04	.36	.60	85	9.7
3000	.08	.37	.56	85	9.8
4000	.16	.41	.43	91	9.9
5000	.22	.41	.36	92	9.6
6300	.28	.43	.30	96	9.8

**Ausführungsbeispiel 2**

Es wurde eine lichtemittierende Vorrichtung aus einer UV-Diode und einer Phosphorschicht mit einer Mischung der drei Phosphore hergestellt. Verwendet wurde eine undotierte GaN-Diode mit transparentem Saphir als Diodensubstrat. Das Diodensubstrat wurde mit einer Suspension aus drei Phosphoren in verschiedenen Mengenverhältnissen gemäß Tab. 2 in einer 1%igen Polyvinylalkohollösung beschichtet und bei 200°C eingebrannt.

Tab. 3

$T_c$ [K]	$x_1[\text{BAM}]$	$x_2[\text{ZnS}:\text{Cu}]$	$x_3[\text{Eu}(\text{acac})_3(\text{phen})]$	Ra8	Phosphor Diode eff. [lm/W]
2700	.06	.36	.54	82	12.0
3000	.1	.37	.49	83	11.9
4000	.18	.41	.37	89	11.8
5000	.25	.41	.31	91	11.4
6300	.30	.43	.25	95	11.3

**Ausführungsbeispiel 3**

Es wurde eine lichtemittierende Vorrichtung aus einer UV-Diode und einer Phosphorschicht mit einer Mischung der drei Phosphore hergestellt. Verwendet wurde

eine undotierte GaN-Diode mit transparentem Saphir als Diodensubstrat. Das Diodensubstrat wurde mit einer Suspension aus drei Phosphoren in verschiedenen Mengenverhältnissen gemäß Tab. 2 in einer 1%igen Polyvinylalkohollösung beschichtet und bei 200°C eingebrannt.

5

Tab. 4

$T_c$ [K]	$x_1$ [BAM]	$x_2$ [ZnS:Cu]	$x_3$ [Y <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S]	Ra8	Phosphor Diode eff. [lm/W]
2700	0.05	0.31	0.63	85	12.2
3000	0.09	0.32	0.59	85	12.2
4000	0.16	0.38	0.46	89	12.7
5000	0.23	0.38	0.39	90	12.5
6300	0.28	0.40	0.32	95	12.5

10

PATENTANSPRÜCHE

1. Lichtemittierende Vorrichtung mit einer UV-Diode mit einer Primäremission von  $300 \text{ nm} \leq \lambda \leq 370 \text{ nm}$  und mit einer Phosphorschicht mit einer Kombination von einem blau-emittierenden Phosphor mit einer Emissionsbande mit  $430 \text{ nm} \leq \lambda \leq 490 \text{ nm}$ , einem  
5 grün-emittierenden Phosphor mit einer Emissionsbande mit  $520 \text{ nm} \leq \lambda \leq 570 \text{ nm}$  und einem rot-emittierenden Phosphor mit einer Emissionsbande mit  $590 \text{ nm} \leq \lambda \leq 630 \text{ nm}$ .
2. Lichtemittierende Vorrichtung gemäß Anspruch 1  
dadurch gekennzeichnet,  
daß der rot-emittierende Phosphor ein Linienemitter mit einer Emissionsbande mit einem  
10 Wellenlängenmaximum mit  $605 \text{ nm} \leq \lambda \leq 620 \text{ nm}$  ist.
3. Lichtemittierende Vorrichtung gemäß Anspruch 1  
dadurch gekennzeichnet,  
daß der grün-emittierende Phosphor ein Linienemitter mit einer Emissionsbande mit einem  
Wellenlängenmaximum mit  $520 \text{ nm} \leq \lambda \leq 570 \text{ nm}$  ist.
- 15 4. Lichtemittierende Vorrichtung gemäß Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die UV-Diode ein GaN-Diode ist.
5. Lichtemittierende Vorrichtung gemäß Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
20 daß die Phosphorschicht einen blau-emittierenden Phosphor in einer Menge  $x_1$  von  $0 < x_1 \leq 30 \text{ Gew.-%}$ , einen grün-emittierenden Phosphor in einer Menge  $x_2$  von  $20 \leq x_2 \leq 50 \text{ Gew.-%}$  und einen rot-emittierenden Phosphor in einer Menge  $x_3$  von  $30 \leq x_3 \leq 70 \text{ Gew.-%}$  enthält.
6. Lichtemittierende Vorrichtung gemäß Anspruch 1,  
25 dadurch gekennzeichnet,  
daß die Phosphorschicht als blau-emittierenden Phosphor  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ , als grün-emittierenden Phosphor  $\text{ZnS}:\text{Cu}$ , und als rot-emittierenden Phosphor  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{S}$  enthält.
7. Lichtemittierende Vorrichtung gemäß Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,

CONFIRMATION COPY

daß die Phosphorschicht als rotemittierenden Phosphor einen Phosphor der Zusammensetzung  $[\text{Eu}(\text{diketonat})_a\text{X}_{b_1}\text{X}'_{b_2}]$ , wobei  $\text{X} = \text{Pyridin}$  oder ein einzähniges Pyridinderivat und  $\text{X}' = 2,2'\text{-Bipyridin}$  oder ein 2,2'-Bipyridylderivat und  $2a + b_1 + 2b_2 = 8$  ist, enthält.

1/1

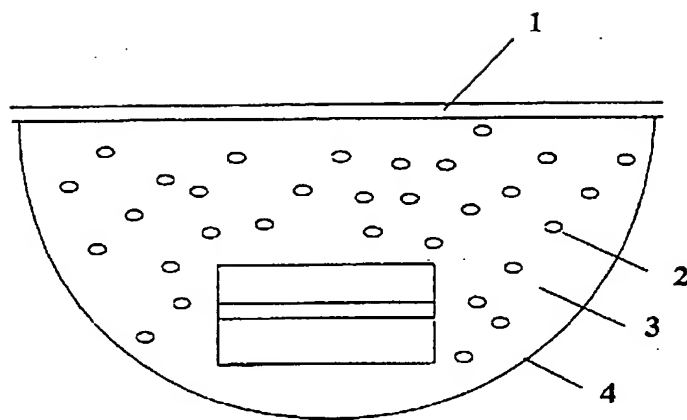


FIG. 1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/IB 98/00219

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 6 H01L33/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 H01L G02F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	SATO Y ET AL: "FULL-COLOR FLUORESCENT DISPLAY DEVICES USING A NEAR-UV LIGHT-EMITTING DIODE" JAPANESE JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, vol. 35, no. 7A, 1 July 1996, page L838/L839 XP002057391 see the whole document --- -/--	1, 3, 4

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 May 1998

Date of mailing of the international search report

26/05/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

De Laere, A

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/IB 98/00219

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>NAKAMURA S: "Present performance of InGaN-based blue/green/yellow LEDs" LIGHT-EMITTING DIODES: RESEARCH, MANUFACTURING, AND APPLICATIONS, SAN JOSE, CA, USA, 13-14 FEB. 1997, vol. 3002, ISSN 0277-786X, PROCEEDINGS OF THE SPIE - THE INTERNATIONAL SOCIETY FOR OPTICAL ENGINEERING, 1997, SPIE-INT. SOC. OPT. ENG, USA, pages 26-35, XP002064497 see page 31, paragraph 4 ---</p>	1,4
A	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 017, no. 542 (E-1441), 29 September 1993 &amp; JP 05 152609 A (NICHIA CHEM IND LTD), 18 June 1993, see abstract ---</p>	1,4
A	<p>US 3 819 974 A (STEVENSON D ET AL) 25 June 1974 see column 3, line 24 - column 4, line 7 ---</p>	1,4
A	<p>EP 0 446 846 A (EASTMAN KODAK CO) 18 September 1991 see page 3, line 17-19 ---</p>	1,2,7
P,X	<p>WO 97 48138 A (PHILIPS ELECTRONICS NV ;PHILIPS NORDEN AB (SE)) 18 December 1997 see page 10, line 29 - page 11, line 6 -----</p>	1-4,6



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/IB 98/00219

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3819974 A	25-06-74	NONE	
EP 0446846 A	18-09-91	US 5006503 A	09-04-91
		CA 2036191 A	14-09-91
		DE 69103448 D	22-09-94
		JP 1907514 C	24-02-95
		JP 4220395 A	11-08-92
		JP 6015269 B	02-03-94
WO 9748138 A	18-12-97	NONE	

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/IB 98/00219

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
IPK 6 H01L33/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 H01L G02F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie <sup>2</sup>	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	SATO Y ET AL: "FULL-COLOR FLUORESCENT DISPLAY DEVICES USING A NEAR-UV LIGHT-EMITTING DIODE" JAPANESE JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, Bd. 35, Nr. 7A, 1. Juli 1996, Seite L838/L839 XP002057391 siehe das ganze Dokument --- -/--	1,3,4



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

11. Mai 1998

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

26/05/1998

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

De Laere, A

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/IB 98/00219

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	NAKAMURA S: "Present performance of InGaN-based blue/green/yellow LEDs" LIGHT-EMITTING DIODES: RESEARCH, MANUFACTURING, AND APPLICATIONS, SAN JOSE, CA, USA, 13-14 FEB. 1997, Bd. 3002, ISSN 0277-786X, PROCEEDINGS OF THE SPIE - THE INTERNATIONAL SOCIETY FOR OPTICAL ENGINEERING, 1997, SPIE-INT. SOC. OPT. ENG. USA, Seiten 26-35, XP002064497 siehe Seite 31, Absatz 4 ---	1,4
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 017, no. 542 (E-1441), 29.September 1993 & JP 05 152609 A (NICHIA CHEM IND LTD), 18.Juni 1993, siehe Zusammenfassung ---	1,4
A	US 3 819 974 A (STEVENSON D ET AL) 25.Juni 1974 siehe Spalte 3, Zeile 24 - Spalte 4, Zeile 7 ---	1,4
A	EP 0 446 846 A (EASTMAN KODAK CO) 18.September 1991 siehe Seite 3, Zeile 17-19 ---	1,2,7
P,X	WO 97 48138 A (PHILIPS ELECTRONICS NV ;PHILIPS NORDEN AB (SE)) 18.Dezember 1997 siehe Seite 10, Zeile 29 - Seite 11, Zeile 6 -----	1-4,6

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/IB 98/00219

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 3819974 A	25-06-74	KEINE	
EP 0446846 A	18-09-91	US 5006503 A	09-04-91
		CA 2036191 A	14-09-91
		DE 69103448 D	22-09-94
		JP 1907514 C	24-02-95
		JP 4220395 A	11-08-92
		JP 6015269 B	02-03-94
WO 9748138 A	18-12-97	KEINE	